

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-193323

(43)Date of publication of application : 21.07.1999

(51)Int.Cl.

C08G 61/08

(21)Application number : 10-141468

(71)Applicant : MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing : 22.05.1998

(72)Inventor : SUNAGA TADAHIRO
OOKITA MASUTADA
ASANUMA TADASHI

(30)Priority

Priority number : 09138485
09301786Priority date : 28.05.1997
04.11.1997

Priority country : JP

JP

(54) PRODUCTION OF HYDROGENATED RING-OPENING METATHESIS POLYMER OF CYCLOOLEFIN

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat-resistant hydrogenated polymer in high yields by hydrogenating a ring-opening metathesis polymer of a cycloolefin with the aid of a catalyst comprising an organometallic complex and an amine compound.

SOLUTION: A ring-opening metathesis polymer of a cycloolefin monomer represented by formula I (R^1 to R^4 are each H, a 1-12C alkyl, an aryl, an aralkyl, an alkoxyl, a halogen, a 1-12C haloalkyl, cyano, carboxyl, or an alkoxycarbonyl; and x is 0-3) is hydrogenated in the presence of hydrogen with the aid of a hydrogenation catalyst comprising an organometallic complex represented by formula II (M is Ru, Rh, Os, Ir, Pd, Pt, or Ni; Q is a halogen; T is CO, NO, toluene, acetonitrile, or tetrahydrofuran; Z is an organophosphorous compound $PR^1R^2R^3$, R^1 to R^3 are each an alkyl, an alkenyl, an aryl, an alkoxyl, or aryloxy; k and p are each 0 or 1; m is 1-3; and q is 2-4) and an amine compound.



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

16.10.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-193323

(43)公開日 平成11年(1999)7月21日

(51)Int.Cl.[°]

C 0 8 G 61/08

識別記号

F I

C 0 8 G 61/08

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平10-141468

(22)出願日 平成10年(1998)5月22日

(31)優先権主張番号 特願平9-138485

(32)優先日 平9(1997)5月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(31)優先権主張番号 特願平9-301786

(32)優先日 平9(1997)11月4日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 須永 忠弘

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 大北 益端

大阪府高石市高砂1丁目6番地 三井化学
株式会社内

(72)発明者 浅沼 正

東京都中央区京橋一丁目18番1号 株式会
社グランドポリマー内

(74)代理人 弁理士 若林 忠 (外4名)

(54)【発明の名称】 環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法

(57)【要約】

【課題】 オレフィン系開環メタセシス重合体を水素添加して高収率で該重合体の水素添加物を製造する方法の提供。

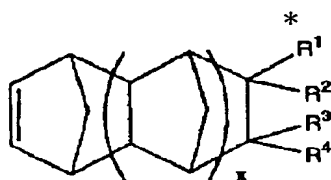
【解決手段】 特定のオレフィン系単量体の開環メタセシス重合体を式

【化1】 $MH_k Q_m T_p Z_q$

(式中、Mはルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケル原子を表し、Hは水素原子を表し、Qはハロゲン原子を表し、TはC O、NO、トルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、Zは $PR'^1 R'^2 R'^3$ (Pはリン原子を示し、 $R'^1 R'^2 R'^3$ はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリロキシ基を示す。) で表される有機リン化合物を表し、kは0または1の整数、mは1~3の整数、pは0または1の整数、qは2~4の整数を表す。) の金属錯体とアミン化合物からなる触媒の存在下に水素添加する開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 [1]



*【化 1】

[1]

(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、炭素数 1 ～ 12 のハロゲン化アルキル基、シアノ基、カルボキシ基またはアルコキシカルボニル基から選ばれ、 x は 0 ※

$$MH_k Q_m T_p Z_q$$

(式中、 M はルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケル原子を表し、 H は水素原子を表し、 Q はハロゲン原子を表し、 T は CO 、 NO 、トルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、 Z は $PR^1R^2R^3$ (P はリン原子を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリロキシ基を示す。) で表される有機リン化合物を表し、 k は 0 または 1 の整数、 m は 1 ～ 3 の整数、 p は 0 または 1 の整数、 q は 2 ～ 4 の整数を表す。) で表される有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を用いて水素添加することを特徴とする環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法。

【請求項 2】 一般式 [2] において、 M がルテニウムであり、 Q が塩素原子であり、 R^1 、 R^2 および R^3 がフェニル基であり、 k が 0、 m が 2、 p が 0、 q が 3 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 一般式 [2] において、 M がルテニウムであり、 Q が塩素原子であり、 R^1 、 R^2 および R^3 がフェニル基であり、 k が 0、 m が 2、 p が 0、 q が 4 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 4】 一般式 [2] において M がオスミウム、 Q が塩素原子であり、 R^1 、 R^2 および R^3 がフェニル基であり、 k が 0、 m が 2、 p が 0、 q が 3 である請求項 1 記載の方法。

【請求項 5】 該アミン化合物がトリエチルアミンである請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体及び開環メタセシス共重合体の水素添加物は優

※～3の整数を表す。) で表される環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体を、水素の存在下に一般式

[2]

【化 2】

[2]

れた光学特性、電気特性、高剛性、耐熱性及び耐候性を有する樹脂として注目をあび、各種の開環メタセシス重合体及び該重合体水素添加物の製造方法が提案されている。

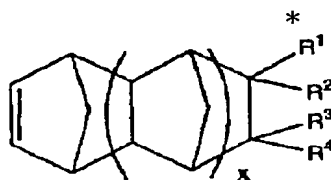
【0003】環状オレフィン系開環メタセシス重合体の主鎖の炭素-炭素間二重結合を水素添加する方法として、例えば不均一触媒ではパラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、ニッケル等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、チタニア、マグネシア、ケイソウ土、合成ゼオライト等の担体に担持させた担持型金属触媒を用いる方法が公知であり、特開平 3-174406 号公報、特開平 4-363312 号公報等には、それらを使用した開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法が例示されている。

【0004】また、均一系触媒ではナフテン酸ニッケル/トリエチルアルミニウム、ニッケルアセチルアセトナート/トリイソブチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/ n -ブチルリチウム、チタノセン/ジエチルアルミニウムモノクロリド、酢酸ロジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム等を用いる方法が公知であり、特開平 5-239124 号公報、特開平 7-41549 号公報等には、それらを使用した開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法が例示されている。

【0005】しかしながら、担持型金属触媒を用いる方法は水素添加反応が不均一であるので、高い水素添加率を得る為には多量の触媒を使用することが必要であるという問題点を有している。一方、均一系触媒では少量の触媒で水素添加反応が進行する特徴があるがニッケル、コバルト、チタン等の有機酸塩等とアルミニウム、リチウム、マグネシウム、錫等の有機金属化合物からなるチーグラータタイプの触媒では、水、空気、極性化合物等により失活する為、取扱いが煩雑であり極性の大きい溶媒を使用することが出来ないという問題点がある。

【0006】また、ロジウム等の金属錯体は高価であるうえ必ずしも水素添加反応の活性が十分に高いものではないという問題点を有している。これらの水素添加触媒は、特に環状オレフィン系開環メタセシス重合体の水素添加反応には、開環メタセシス重合体中に嵩高いトリシクロドデセン環が炭素-炭素間二重結合の近傍に存在する為に立体障害が大きく、高い水素添加率で水素化させることが困難とされ、特に開環メタセシス重合体中にヒドロキシ、カルボニル、カルボキシルまたはニトリル基のような極性置換基を有する場合は高い水素添加率で水素化させることが困難とされていた。

【0007】そこで、ニトリル基等のような極性置換基を有する環状オレフィン系開環メタセシス重合体であっても、容易に高い水素添加率で水素化出来る方法の開発が望まれていた。



(式中、 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数1~12のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、シアノ基、カルボキシル基またはアルコキシカルボニル基から選ばれ、 x は0※

$MH_k Q_m T_p Z_q$

(式中、 M はルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケル原子を表し、 H は水素原子を表し、 Q はハロゲン原子を表し、 T はC、O、NO、トルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、 Z は $PR^1 R^2 R^3$ (P はリン原子を示し、 R^1 、 R^2 、 R^3 はそれぞれ同一もしくは異なる直鎖、分岐または環状のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基またはアリロキシ基を示す。)で表される有機リン化合物を表し、 k は0または1の整数、 m は1~3の整数、 p は0または1の整数、 q は2~4の整数を表す。)で表される有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を用いて水素添加することを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明における一般式[1]で表される環状オレフィン系単量体としては、 x が0であるビシクロヘプトエンの誘導体、 x が1であるテトラシクロドデセンの誘導体、 x が2であるヘキサシクロヘプタデセンの誘導体、 x が3であるオクタシクロドコセンの誘導体等が挙げられる。 $R^1 \sim R^4$ はそれぞれ同一であっても異なってもよく、水素、炭素数1~12であるメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、 t -ブチル、シクロヘキシル等のアルキル基、フェニル、

*【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来技術の問題点を解決した新規な環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記問題点を解決した環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法について鋭意検討し、本発明を完成した。

【0010】即ち、本発明の環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法は、一般式[1]

【0011】

【化3】

[1]

※~3の整数を表す。)で表される環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体を、水素の存在下に一般式

【2】

【0012】

【化4】

【2】

ナフチル等のアリール基、ベンジル、フェネチル、フェニルイソプロピル、2-ナフチルメチル、2-ナフチルエチル、2-ナフチルイソプロピル等のアラルキル基、メトキシ、エトキシ、メントキシ等のアルコキシ基、塩素、酸素、硫素またはフッ素等のハロゲン、フルオロメチル、クロロメチル、ブロモメチル、ジフルオロメチル、ジクロロメチル、ジブロモメチル、トリフルオロメチル、トリクロロメチル、トリブロモメチル等の炭素数1~12のハロゲン化アルキル基、シアノ基、カルボキシル基またはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、メントキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基であり、特に、 $R^1 \sim R^4$ のうち少なくとも1つがニトリル基であるものが好ましく用いられる。

【0014】具体例としては、5-シアノビシクロ

[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-5-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ジシアノビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-メトキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-カルボキシメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-カルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-シアノビシクロ[2. 2.

5

1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-トリフルオロメチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-フルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-ジフルオロビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-フェニルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-ベンジルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン、5-シアノ-6-シクロヘキシルビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン等のシアノビシクロヘプトエン類、8-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-8-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-ジシアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-メチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-メトキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-カルボキシメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-カルボキシテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-シアノテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-トリフルオロメチルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-フルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-ジフルオロテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-フェニルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-ベンジルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン、8-シアノ-9-シクロヘキシルテトラシクロ [4. 4. 0. 1^{2.5}. 17.10] -3-ドデセン等のシアノテトラシクロドデセン類、11-シアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-11-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-ジシアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-メチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-メトキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-カルボキシメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-カルボキシヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-シアノヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-

6

12-トリフルオロメチルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-フルオロヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-ジフルオロヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-フェニルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-ベンジルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン、11-シアノ-12-シクロヘキシルヘキサシクロ [6. 6. 1. 1^{3.6}. 1^{10.13}. 0^{2.7}. 0^{9.14}] -4-ヘプタデセン等のシアノヘキサシクロヘプタデセン類、14-シアノオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-14-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-ジシアノオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-メチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-メトキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-カルボキシメチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-カルボキシオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-シアノオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-トリフルオロメチルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-フルオロオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-ジフルオロオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-フェニルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-ベンジルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン、14-シアノ-15-シクロヘキシルオクタシクロ [8. 8. 0. 1^{2.9}. 1^{4.7}. 1^{11.18}. 1^{13.16}. 0^{3.8}. 0^{12.17}] -5-ドコセン等のシアノオクタシクロドコセン類等を挙げることができる。

8

10

20

30

10

50

[8. 8. 0. $1^{2.9}$. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. 0 $^{3.8}$. 0 $^{12.17}$] — 5—ドコセン、14—メチルオクタシクロ [8. 8. 0. $1^{2.9}$. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. 0 $^{3.8}$. 0 $^{12.17}$] — 5—ドコセン、14—エチルオクタシクロ [8. 8. 0. $1^{2.9}$. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. 0 $^{3.8}$. 0 $^{12.17}$] — 5—ドコセン、14—カルボキシオクタシクロ [8. 8. 0. $1^{2.9}$. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. 0 $^{3.8}$. 0 $^{12.17}$] — 5—ドコセン、14—ベンジルオクタシクロ [8. 8. 0. $1^{2.9}$. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. 0 $^{3.8}$. 0 $^{12.17}$] — 5—ドコセン、14—カルボキシメチルオクタシクロ [8. 8. 0. $1^{2.9}$. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. 0 $^{3.8}$. 0 $^{12.17}$] — 5—ドコセン、14—メトキシオクタシクロ [8. 8. 0. $1^{2.9}$. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. 0 $^{3.8}$. 0 $^{12.17}$] — 5—ドコセン、14—エトキシオクタシクロ [8. 8. 0. $1^{2.9}$. $1^{4.7}$. $1^{11.18}$. $1^{13.16}$. 0 $^{3.8}$. 0 $^{12.17}$] — 5—ドコセン等のオクタシクロドコセン誘導体が挙げられる。

【0016】モノ環状オレフィンとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘプテン、シクロオクテン等のシクロオレフィン類、更には、シクロペンタジエンの二量体を挙げるができる。特にニトリル基を含むものを開環メタセシス重合体とした時、物性が良好で好ましい。

【0017】これらの環状オレフィン系単量体時必ずしも単独で用いられる必要はなく、二種以上を任意の割合で用いて開環共重合することもできる。

【0018】また、本発明に使用される重合触媒としては、開環メタセシス重合する触媒であればどのようなものでもよいが、開環メタセシス触媒の具体例としては、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i)_2(CHBu^t)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i)_2(CHBu^t)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i)_2(CHBu^t)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i)_2(ChCMe_2Ph)(OBu^t)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i)_2(ChCMe_2Ph)(OCMe_2CF_3)_2$ 、 $W(N-2, 6-C_6H_3Pr^i)_2(ChCMe_2Ph)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 、（式中の Pr^i は*i*s*o*-プロピル基、 Bu^t は*t*e*r*t-ブチル基、 Me はメチル基、 Ph はフェニル基を表す。）等のタングステン系アルキリデン触媒、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(O-Bu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMe_2)(O-Bu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCP_h_2)(O-Bu^t)_2(PMe_3)$ 、 $W(N-2, 6-Me_2C_6H_3)(CHCHCMePh)(OCMe_2(CF_3)_2)_2$ 等。

3))₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCMe₂) (OCMe₂ (CF₃))₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCPh₂) (OCMe₂ (CF₃))₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCMe₂) (OCMe (CF₃))₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCMe₂) (OCMe (CF₃))₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Me₂C₆H₃) (CHCHCPh₂) (OCMe (CF₃))₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCHCMeP h) (OCMe₂ (CF₃))₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCHCMeP h) (OCMe (CF₃))₂ (PMe₃)、W (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCHCMeP h) (OPh)₂ (PMe₃)、(式中のPrⁱはi s o-プロピル基、Bu^tはt e r t-ブチル基、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。)等のタングステン系アルキリデン触媒、Mo (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHBu^t) (OBu^t)₂、Mo (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHBu^t) (OCMe₂CF₃)₂、Mo (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHBu^t) (OCMe (CF₃))₂、Mo (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (OBu^t)₂、Mo (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (OCMe₂CF₃)₂、Mo (N-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃) (CHCMe₂Ph) (OCMe (CF₃))₂、(式中のPrⁱはi s o-プロピル基、Bu^tはt e r t-ブチル基、Meはメチル基、Phはフェニル基を表す。)等のモリブデン系アルキリデン触媒、Re (CBu^t) (CHBu^t) (O-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)₂、Re (CBu^t) (CHBu^t) (O-2-Bu^tC₆H₄)₂、Re (CBu^t) (CHBu^t) (OCMe₂CF₃)₂、Re (CBu^t) (CHBu^t) (OCMe (CF₃))₂、Re (CBu^t) (CHBu^t) (O-2, 6-MeC₆H₃)₂、(式中のBu^tはt e r t-ブチル基を表す。)等のレニウム系アルキリデン触媒、Ta [C (Me) C (Me) CHMe₃] (O-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)₃Py、Ta [C (Ph) C (Ph) CHMe₃] (O-2, 6-Prⁱ₂C₆H₃)₃Py、(式中のMeはメチル基、Phはフェニル基、Pyはピリジン基を表す。)等のタンタル系アルキリデン触媒、Ru (CHCHCPh₂) (PPh₃)₂Cl₂、(式中のPhはフェニル基を表す。)等のルテニウム系アルキリデン触媒やチタナシクロブタン類が挙げられる。上記開環メタセシス触媒は、単独にまたは2種以上混合してもよい。

【0019】また、上記の他に、Olefin Metathesis (Kenneth J Ivin, Academic Press, New York 1983)に記載されているような、遷移金属化合物と助触媒としてのルイス酸との組合せによる開環メタセシス触媒

系、例えば、モリブデン、タングステン、バナジウム、チタン等の遷移金属ハロゲン化合物と助触媒として有機アルミニウム化合物、有機錫化合物またはリチウム、ナトリウム、マグネシウム、亜鉛、カドミウム、ホウ素等の有機金属化合物とから成る開環メタセシス触媒を用いることもできる。

【0020】遷移金属ハロゲン化合物の具体例としては、MoBr₂、MoBr₃、MoBr₄、MoCl₄、MoCl₅、MoF₄、MoOCl₄、MoOF₄、等のモリブデンハロゲン化合物、WBr₂、WBr₄、WCl₂、WCl₄、WCl₅、WCl₆、WF₄、WI₂、WOBr₄、WOCl₄、WOF₄、WCl₄ (OC₆H₄Cl₂)₂、等のタングステンハロゲン化合物、VOCl₃、VOBr₃等のバナジウムハロゲン化合物、TiCl₄、TiBr₄、等のチタンハロゲン化合物等が挙げられる。

【0021】また、助触媒としての有機金属化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリフェニルアルミニウム、トリベンジルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジ-*n*-ブチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムモノイオジド、ジエチルアルミニウムモノヒドリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムジクロリド等の有機アルミニウム化合物、テトラメチル錫、ジエチルジメチル錫、テトラエチル錫、ジブチルジエチル錫、テトラブチル錫、テトラオクチル錫、トリオクチル錫フルオリド、トリオクチル錫クロリド、トリオクチル錫ブロミド、トリオクチル錫イオジド、ジブチル錫ジフルオリド、ジブチル錫ジクロリド、ジブチル錫ジブロミド、ジブチル錫ジイオジド、ブチル錫トリフルオリド、ブチル錫トリクロリド、ブチル錫トリブロミド、ブチル錫トリイオジド等の有機錫化合物、*n*-ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、*n*-ペンチルナトリウム等の有機ナトリウム化合物、メチルマグネシウムイオジド、エチルマグネシウムブロミド、メチルマグネシウムブロミド、*n*-プロピルマグネシウムブロミド、*t*-ブチルマグネシウムクロリド、アリールマグネシウムクロリド等の有機マグネシウム化合物、ジエチル亜鉛等の有機亜鉛化合物、ジエチルカドミウム等の有機カドミウム化合物、トリメチルホウ素、トリエチルホウ素、トリ-*n*-ブチルホウ素等の有機ホウ素化合物等が挙げられる。

【0022】環状オレフィン系単量体と開環メタセシス触媒のモル比は、環状オレフィン単量体100モルに対してタングステン、モリブデン、レニウム、タンタル、またはルテニウム等のアルキリデン触媒やチタナシクロブタン類の場合は、0.01~10モル、好ましくは0.1~5モルである。また、遷移金属ハロゲン化合物と有機金属化合物から成る開環メタセシス触媒では、遷移

金属ハロゲン化合物は0.001~5モル、好ましくは0.01~3モルであり、助触媒としての有機金属化合物は0.005~10モル、好ましくは0.02~5モルとなる範囲である。

【0023】開環メタセシス重合において用いられる溶媒としては、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0024】さらに、分子量を制御するために、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、スチレン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン、ヘキサジエン等のオレフィン存在下で開環メタセシス重合を行ってもよい。

【0025】開環メタセシス重合では、単量体の反応性および重合溶媒への溶解性によっても異なるが、単量体/開環メタセシス触媒の溶媒中の濃度は0.1~100mol/Lの範囲が好ましく、通常-30~150℃の反応温度で1分~10時間反応させ、アルデヒド類、ケトン類、アルコール類等の失活剤で反応を停止し、開環メタセシス重合体溶液を得ることができる。

【0026】本発明の環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体の水素添加反応は、水素の存在下に有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を用いて水素添加することにより、水素添加率を向上させることが可能となる。

【0027】本発明に於いて一般式〔2〕で表される有機金属錯体におけるMは、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、パラジウム、白金またはニッケル原子を表し、Hは水素原子を表す。また、Qはハロゲン原子を表し、具体例として、塩素、フッ素、臭素または碘素原子を例示できる。更に、TはCO、NO、トルエン、アセトニトリルまたはテトラヒドロフランを表し、Zは有機リン化合物を表し、具体例として、トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-プロピルホスフィン、トリ-t-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、ジメチルフェニルホスフィン、トリ-ortho-トリルホスフィン、トリ-m-トリルホスフィン、トリ-p-トリルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、ジクロロ(エチル)ホスフィン、ジクロロ(フェニル)ホス

フィン、クロロジフェニルホスフィン、トリメチルホスフィト、トリイソプロピルホスフィト、トリフェニルホスフィトを例示できる。

【0028】一般式〔2〕で表される有機金属錯体の具体例としては、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)ニッケル、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)白金、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)オスミウム、ジクロロヒドリドビス(トリフェニルホスフィン)イリジウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、トリクロロニトロシルビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(アセトニトリル)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロビス(テトラヒドロフラン)ビス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリド(トルエン)トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドカルボニルトリス(ジエチルフェニルホスフィン)ルテニウム、クロロヒドリドニトロシルトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリエチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリシクロヘキシルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルジフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリジメチルフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリ-ortho-トリルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(ジクロロエチルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(ジクロロフェニルホスフィン)ルテニウム、ジクロロトリス(トリメチルホスフィト)ルテニウム、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィト)ルテニウム等が挙げられる。

【0029】また、アミン化合物の具体例としては、メチルアミン、エチルアミン、アニリン、エチレンジアミン、1,3-ジアミノシクロブタン等の一級アミン化合物、ジメチルアミン、メチルイソプロピルアミン、N-メチルアニリン等の二級アミン化合物、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、γ-ピコリン等の三級アミン化合物等を挙げることができ、特にトリエチルアミンを用いた場合が水素添加率の向上が著しい。

【0030】これらの有機金属錯体またはアミン化合物は、それぞれ2種以上任意の割合で併用することもできる。

【0031】有機金属錯体またはアミン化合物の添加量は、環状オレフィン系単量体の開環メタセシス重合体に対して有機金属錯体は、5~50000ppmであり、

好ましくは10~10000ppm、特に好ましくは50~1000ppmである。また、アミン化合物は使用する有機金属錯体に対して、0.1当量~1000当量、好ましくは0.5当量~500当量、特に好ましくは1~100当量である。

【0032】本発明に於ける有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒は、予め有機金属錯体とアミン化合物を接触処理したものをを用いても可能であるが、有機金属錯体とアミン化合物を予め接触処理することなく、それぞれ直接反応系に添加してもよい。

【0033】開環メタセシス重合体の水素添加反応に於いて用いられる溶媒としては開環メタセシス重合体を溶解し溶媒自体が水素添加されないものであればどのようなものでもよく、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0034】開環メタセシス重合体の水素添加反応は、水素圧力が通常、常圧~300kg/cm²、好ましくは5~200Kg/cm²、特に好ましくは20~150Kg/cm²の範囲で行われ、その反応温度は、通常0~300℃の温度であり、好ましくは室温~250℃、特に好ましくは50~200℃の温度範囲である。

【0035】環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造は、開環メタセシス重合体溶液から開環メタセシス重合体を単離した後再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく、上記有機金属錯体とアミン化合物からなる水素添加触媒を加えることにより水素添加反応を行う方法を採用することもできる。

【0036】開環メタセシス重合または水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する開環メタセシス触媒または水素添加触媒を除去することができる。例えば、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下或いは加温下に於いて抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを塩基性化合物と酸性化合物で接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

【0037】開環メタセシス重合体水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ、濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、

反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリッピング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。

【0038】本発明の水素添加方法を用いると水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、そうして得られる環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物は容易に酸化されることがなく、優れた環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物となる。

10 【0039】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらによって限定されるものではない。

【0040】なお、実施例において得られた重合体の物性値は、以下の方法により測定した。

【0041】平均分子量；GPCを使用し、得られた環状オレフィン系開環メタセシス重合体または該重合体水素添加物をクロロホルムに溶解し、検出器として日本分光製830-R IおよびUV I DEC-100-VI、カラムとしてShodex K-805, 804, 803, 802.5を使用し、室温において流量1.0ml/minでポリスチレンスタンダードによって分子量を較正した。

【0042】ガラス転移温度；島津製作所製DSC-50により、窒素中10℃/分の昇温速度で、3.5mgの環状オレフィン系開環メタセシス重合体または該重合体水素添加物の粉末を用いて測定した。

【0043】水素添加率；環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに溶解し、90MHz-NMRを用いて $\delta = 4.5 \sim 6.0$ ppmの主鎖の炭素-炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。

【0044】実施例1

窒素雰囲気下で磁気攪拌装置を備えた500mlのフラスコに8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(10.00g、54.20mmol)をテトラヒドロフラン(400ml)に溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒としてMo(N-2,6-C₆H₃Prⁱ₂)(CHCMe₂Ph)(OBu^t)₂(300mg、0.540mmol)を加え室温で1時間反応させた。その後、ベンズアルデヒド(252mg、2.700mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

【0045】この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン(400mg、5.40mmol)を加え室温で30分間攪拌した後、メタノール(2000ml)中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾別分離後さらに、再び重合体をテトラヒドロフラン(300ml)に溶解し、クエン酸(1.033g、5.40mmol)を加えた。このまま室温で30分間攪拌した

後、メタノール（1500ml）中に加え洗浄を行った後真空乾燥して10.00gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0046】その後、5000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末10.00gをテトラヒドロフラン（800ml）に溶解し、水素添加触媒として予め調製したジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（5.0mg、0.004mmol）とトリエチルアミン（2.1mg、0.020mmol）のテトラヒドロフラン（80ml）溶液を加え、水素圧85kg/cm²、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0047】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を半分の容量に濃縮を行い、攪拌下のアセトン（800ml）／メタノール（1200ml）混合液に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18300、数平均分子量Mnは18260、Mw/Mnは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は207℃であった。

【0048】実施例2

実施例1と同様に開環メタセシス重合を行い、開環メタセシス重合体粉末を得た。その後、5000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末10.00gをテトラヒドロフラン（800ml）に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（5.0mg、0.005mmol）とトリエチルアミン（3.0mg、0.026mmol）のテトラヒドロフラン（80ml）溶液を加え、水素圧85kg/cm²、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0049】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を半分の容量に濃縮を行い、攪拌下のアセトン（800ml）／メタノール（1200ml）混合液に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18350、数平均分子量Mnは18310、Mw/Mnは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は207℃であった。

【0050】実施例3

実施例1と同様に開環メタセシス重合を行い、開環メタセシス重合体溶液を得た。これに水素添加触媒としてジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（5.0mg、0.004mmol）とトリエチルアミン（2.1mg、0.020mmol）のテトラヒドロフラン（80ml）溶液を加え、水素圧85kg/cm²、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0051】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を半分の容量に濃縮を行い、攪拌下のアセトン（800ml）／メタノール（1200ml）混合液に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18190、数平均分子量Mnは18100、Mw/Mnは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は207℃であった。

【0052】実施例4

実施例1と同様に開環メタセシス重合を行い、開環メタセシス重合体粉末を得た。その後、5000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末10.00gをテトラヒドロフラン（840ml）に溶解して、水素添加触媒としてジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィン）ルテニウム（5.0mg、0.004mmol）とトリエチルアミン（2.1mg、0.020mmol）のそれぞれのテトラヒドロフラン（40ml）溶液を順次加え、水素圧85kg/cm²、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0053】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を半分の容量に濃縮を行い、攪拌下のアセトン（800ml）／メタノール（1200ml）混合液に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18230、数平均分子量Mnは18170、Mw/Mnは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は207℃であった。

【0054】比較例1

実施例1と同様に開環メタセシス重合を行い開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0055】その後、5000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末10.00gと水素添加触媒としてジクロロテトラキス（トリフェニルホスフィ

ン) ルテニウム (5.0 mg、0.004 mmol) をテトラヒドロフラン (880 ml) に溶解して、水素圧 85 kg/cm²、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0056】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を半分の容量に濃縮を行い、攪拌下のアセトン (800 ml) / メタノール (1200 ml) 混合液に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は2.8%であり、GPCで測定した重量平均分子量M_wは18100、数平均分子量M_nは18020、M_w/M_nは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は236℃であった。

【0057】実施例5

窒素雰囲気下で磁気攪拌装置を備えた50 mlのフラスコに8-シアノテトラシクロ [4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}] -3-ドデセン (1.0 g、5.42 mmol) を乾燥テトラヒドロフラン (40 ml) に溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒としてMo (N-2, 6-C₆H₃Pr₂) (CHCMe₂Ph) (OBu^t)₂ (30 mg、0.054 mmol) を加え室温で1時間反応させた。その後、ベンズアルデヒド (25.2 mg、0.27 mmol) を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

【0058】この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン (60 mg、0.81 mmol) を加え、窒素雰囲気下で200 mlのオートクレーブに移液を行い水素圧0.5 MPa G、60℃で3時間攪拌した後、メタノール (200 ml) 中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾別分離後真空乾燥して1.00 gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0059】その後、200 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末1.00 gを乾燥テトラヒドロフラン (54 ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) オスミウム (0.5 mg、0.0005 mmol) とトリエチルアミン (0.21 mg、0.0025 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (6 ml) 溶液を加え、水素圧8.5 MPa G、155℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0060】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のアセトン (80 ml) / メタノール (120 ml) 混合液に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトン

に帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量M_wは18260、数平均分子量M_nは18230、M_w/M_nは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は209℃であった。

【0061】実施例6

実施例5と同様に開環メタセシス重合を行い、開環メタセシス重合体溶液を得た。これに水素添加触媒としてジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) オスミウム (0.5 mg、0.0005 mmol) とトリエチルアミン (0.21 mg、0.0025 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (5 ml) 溶液を加え、水素圧8.5 MPa G、155℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した後、トリメチレンジアミン (60 mg、0.81 mmol) を加え、水素圧0.5 MPa G、60℃で3時間攪拌を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0062】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のアセトン (80 ml) / メタノール (120 ml) 混合液に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量M_wは18170、数平均分子量M_nは18000、M_w/M_nは1.01であり、DSCで測定したガラス転移温度は209℃であった。

実施例7

実施例5と同様に開環メタセシス重合を行い、開環メタセシス重合体溶液を得た。この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン (60 mg、0.81 mmol) を加え、窒素雰囲気下で200 mlのオートクレーブに移液を行い水素圧0.5 MPa G、60℃で3時間攪拌した後、メタノール (200 ml) 中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾別分離後再び重合体をテトラヒドロフラン (54 ml) に溶解しクエン酸 (0.13 g、0.54 mmol) を加え、窒素雰囲気下で200 mlのオートクレーブに移液を行い水素圧0.5 MPa G、60℃で3時間攪拌した後、メタノール (200 ml) 中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾別分離真空乾燥して1.00 gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0063】その後、200 mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末1.00 gを乾燥テトラヒドロフラン (54 ml) に溶解して、これに水素添加触媒としてジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) オスミウム (0.5 mg、0.0005 mmol) とトリエチルアミン (0.21 mg、0.0025 mmol)

の乾燥テトラヒドロフラン(6ml)溶液を加え、水素圧8.5MPaG、155℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0064】この開環メタセシス重合体水素添加物溶液を攪拌下のアセトン(80ml)/メタノール(120ml)混合液に加えて開環メタセシス重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した重量平均分子量Mwは18230、数平均分子量Mnは18200、Mw/Mnは1.00であり、DSCで測定したガラス転移温度は209℃であった。

【0065】実施例8

窒素下で磁気攪拌装置を備えた500mlのオートクレーブに環状オレフィン系単量体として8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(10.0g、38.4mmol)をテトラヒドロフラン(300ml)に溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒としてW(N-2, 6-C₆H₃Me₂)(CHCHCMe₂)(PMe₃)(OBu^t)₂(464mg、0.77mmol)を加え室温で1時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド(278mg、3.85mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

【0066】この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン(570mg、7.70mmol)を加え、水素分圧0.49MPa、80℃で1時間攪拌した後、メタノール(2000ml)に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して10.0gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0067】その後、5000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末10.0gをテトラヒドロフラン(800ml)に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(5.0mg、0.004mmol)とトリエチルアミン(2.1mg、0.020mmol)のTHF(80ml)溶液を加え、水素圧8.1MPa、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体の水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定し

た数平均分子量Mnは13,000、Mw/Mnは1.00であった。

【0068】実施例9

窒素下で磁気攪拌装置を備えた500mlのオートクレーブに環状オレフィン系単量体として8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(10.0g、38.4mmol)をテトラヒドロフラン(300ml)に溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒としてW(N-2, 6-C₆H₃Me₂)(CHCHCMe₂)(PMe₃)(OBu^t)₂(90mg、0.15mmol)、1,5-ヘキサジエン(493mg、6.0mmol)を加え、60℃で1時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド(278mg、3.85mmol)を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

【0069】この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン(570mg、7.70mmol)を加え、水素分圧0.49MPa、80℃で1時間攪拌した後、メタノール(2000ml)に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して10.0gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0070】その後、5000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末10.0gをテトラヒドロフラン(800ml)に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム(5.0mg、0.004mmol)とトリエチルアミン(2.1mg、0.020mmol)のTHF(80ml)溶液を加え、水素圧8.1MPa、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体の水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物を得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した数平均分子量Mnは9,600、Mw/Mnは1.33であった。

【0071】実施例10

窒素下で磁気攪拌装置を備えた500mlのオートクレーブに環状オレフィン系単量体として8-tert-ブトキシカルボニルテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(12.81g、49.2mmol)と8-シアノテトラシクロ[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン(6.07g、32.8mmol)をテトラヒドロフラン(300ml)に溶解し攪拌を行った。これに開環メタセシス重合触媒としてW(N-2, 6-C₆H₃Me₂)(CHCHCMe₂)(PMe

21

3) (OBut)₂ (973mg、1.64mmol) を加え室温で1時間反応させた。その後、ブチルアルデヒド (590mg、8.20mmol) を加え30分間攪拌し、反応を停止させた。

【0072】この開環メタセシス重合体溶液にトリメチレンジアミン (570mg、7.70mmol) を加え、水素分圧0.49MPa、80℃で1時間攪拌した後、メタノール (2000ml) 中に加えて開環メタセシス重合体を析出させ、濾過、メタノール洗浄し、真空乾燥して18.88gの開環メタセシス重合体粉末を得た。

【0073】その後、5000mlのオートクレーブにこの開環メタセシス重合体粉末10.0gをテトラヒドロフラン (800ml) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロテトラキス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (5.0mg、0.004mmol) とトリエチルアミン (2.1mg、0.020mmol) のTHF (80ml) 溶液を加え、水素圧8.1MPa、165℃で5時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。この開環メタセシス重合体水素添加物溶液をメタノールに加えて開環メタセシス重合体の水素添加物を沈殿させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の開環メタセシス重合体水素添加物10.0gを得た。得られた開環メタセシス重合体水素添加物の¹H-NMRから算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は100%であり、GPCで測定した数平均分子量Mnは11,600、Mw/Mnは1.00であった。

【0074】本発明の環状オレフィン系開環メタセシス重合体水素添加物の製造方法は、高収率で耐熱性の開環メタセシス重合体水素添加物を与えることができ、工業的に極めて価値がある。

22

10

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成16年10月21日(2004.10.21)

【公開番号】特開平11-193323

【公開日】平成11年7月21日(1999.7.21)

【出願番号】特願平10-141468

【国際特許分類第7版】

C 0 8 G 61/08

【F I】

C 0 8 G 61/08

【手続補正書】

【提出日】平成15年10月16日(2003.10.16)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

これらの環状オレフィン系単量体は必ずしも単独で用いられる必要はなく、二種以上を任意の割合で用いて開環共重合することもできる。